

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C11D 3/39, 11/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/26862 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. November 1994 (24.11.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01486		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 9. Mai 1994 (09.05.94)		
(30) Prioritätsdaten: P 43 16 481.1 17. Mai 1993 (17.05.93) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten ausser US*): HENKEL
KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE];
D-40191 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HOLDERBAUM, Thomas
[DE/DE]; Helene-Wessel-Weg 3, D-40789 Monheim (DE). BEAUJEAN, Hans-Josef [DE/DE]; Carl-Friedrich-Schinkel-Strasse 43, D-41539 Dormagen (DE). HOLZ, Erich [DE/DE]; Ostwaldstrasse 17, D-40589 Düsseldorf (DE). MERZ, Thomas [DE/DE]; Erikaweg 3a, D-40723 Hilden (DE).

(54) Title: BLEACHING AND DISINFECTING AGENT

(54) Bezeichnung: BLEICH- UND DESINFEKTIONSMITTEL

(57) Abstract

A granulated product contains an inorganic peroxide compound, a granulated activator and an excipient. The granulated activator is prepared by agglomerating (a) finely ground activator material with (b) water- or alkali-soluble polymers, the ratio a : b being greater than 90 : 10. Before being mixed with the inorganic peroxide compound and the excipient, the granulated activator is sprayed with an organic compound melting between 30 and 100 °C from the group of non-ionic surfactants, long-chain alcohols, polyethylene glycols, fatty acids, waxes and their mixtures. The finished product is thus prevented from dissociating during transport or motions. After spraying, the granulated activator preferably contains 1 to 25 % by weight, in particular 2 to 10 % by weight, of the organic compound melting between 30 and 100 °C.

(57) Zusammenfassung

Es handelt sich um ein körniges Mittel, das eine anorganische Perverbinding, einen granulierten Aktivator und ein Trägermaterial enthält, wobei das enthaltene Aktivatorgranulat durch Agglomeration von feinteiligem Aktivatormaterial (a) mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren (b) im Verhältnis von a : b größer als 90 : 10 hergestellt wird. Vor dem Vermischen mit der anorganischen Perverbinding und dem Trägermaterial wird das Aktivatorgranulat mit einer zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung aus der Gruppe nichtionische Tenside, langketige Alkohole, Polyethylenglycole, Fettsäuren, Wachse und deren Mischungen besprührt. Durch diese Maßnahme wird die Entmischung des fertigen Produkts bei Transport und Bewegung weitgehend reduziert. Vorzugsweise enthält das Aktivatorgranulat nach dem Aufsprühen 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% an der zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Oesterreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

"Bleich- und Desinfektionsmittel"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel, das anorganische Perverbindung und einen Aktivator für diese Perverbindung enthält und das in wäßriger Lösung zur Bleiche und Desinfektion von verschiedenen Materialien eingesetzt werden kann, vorzugsweise aber zur Behandlung von Textilien dienen soll.

Anorganische Perverbindungen wie Natriumperborat und Natriumcarbonat, die bei der Auflösung in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen, weisen in verdünnter wäßriger Lösung, ebenso wie das Wasserstoffperoxid selbst, erst oberhalb von etwa 80 °C eine ausreichende Bleich- und Desinfektionswirksamkeit auf. Bei niedrigeren Temperaturen kann eine Steigerung der Wirksamkeit durch Zusatz sogenannter Aktivatoren erreicht werden. Es handelt sich dabei in der Regel um N-Acyl- oder O-Acylverbindungen, die in wäßriger Lösung mit Wasserstoffperoxid zu Percarbonsäuren reagieren, die dann als die eigentlichen Wirksubstanzen anzusehen sind. Für die Anwendung bei niedrigen Temperaturen sind dementsprechend schon Mittel vorgeschlagen worden, die im wesentlichen aus einer Kombination von anorganischer Perverbindung und geeignetem Aktivator, gegebenenfalls zusammen mit weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen, bestehen. Hier sind beispielsweise die europäischen Patentanmeldungen 268 170 und 427 314 zu nennen.

Da die als Aktivatoren verwendeten organischen Verbindungen in Gegenwart der anorganischen Perverbindungen oder anderer Alkalien häufig nicht ausreichend lagerstabil sind, werden sie in diesen Mitteln im allgemeinen in granulierter oder umhüllter Form Mitteln eingesetzt. Die Vorschläge zum Schutz der Aktivatorsubstanzen bei der Lagerung sind außerordentlich zahlreich und reichen von der Umhüllung des Aktivatormaterials mit geschmolzenen Fettsäuren und Abkühlung der gebildeten Tropfen über die Herstellung von feinteiligen Extrudaten, die aus Gemischen von Aktivatoren und wachsartigen hydrophoben Materialien bestehen, bis hin zur Kompak-

tierung von Gemischen aus Aktivatoren und Hüllsubstanzen zwischen Walzen und anschließende Zerkleinerung der Schülppe. Besondere Bedeutung hat die Agglomeration von feinteiligem Aktivatormaterial mit Hilfe von wasserlöslichen oder alkalilöslichen Polymerverbindungen erlangt, weil die auf diese Weise hergestellten Granulate einerseits eine gute Lagerstabilität aufweisen, andererseits aber in ihrer Löslichkeit praktisch nicht beeinträchtigt sind. Als besonders vorteilhaft haben sich dabei die Granulate herausgestellt, die mehr als 90 % Aktivator enthalten, wie sie beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen 37 026, 70 474, 356 700 und 468 824 beschrieben sind.

Allerdings hat sich als nachteilig herausgestellt, daß dann, wenn die mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren hergestellten hochkonzentrierten Aktivatoragglomerate in pulverförmigen Mitteln zusammen mit anorganischen Perverbindungen und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen eingesetzt werden, diese Mittel bei Transport und Bewegung sehr stark zur Entmischung neigen. Je nach Zusammensetzung und Korngrößen reichern sich dabei die Teilchen des Aktivatorgranulats in einzelnen Bereichen des Behälters an. Besonders dann, wenn es, wie bei der Anwendung als Desinfektionsmittel, auf die genaue Dosierung ankommt, ist dieses Entmischungsverhalten nicht zu tolerieren. Hier eine Abhilfe zu schaffen, war eine der Aufgaben der vorliegenden Erfindung.

Gegenstand der Erfindung ist ein körniges Bleich- und Desinfektionsmittel, das eine anorganische Perverbindung, einen granulierten Aktivator und ein Trägermaterial enthält, wobei das enthaltene Aktivatorgranulat durch Agglomeration von feinteiligem Aktivatormaterial (a) mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren (b) im Verhältnis von a : b größer als 90 : 10 hergestellt und vor dem Vermischen mit der anorganischen Perverbindung und dem Trägermaterial mit einer zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung aus der Gruppe nichtionische Tenside, langketige Alkohole, Polyethylenglykole, Fettsäuren, Wachse und deren Mischungen besprüht wurde. Vorzugsweise enthält das Aktivatorgranulat nach dem Aufsprühen 1 bis 25 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% an der zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung.

Überraschenderweise wird durch die höchst einfache Maßnahme des Besprühens mit diesen niedrig schmelzenden organischen Verbindungen die Neigung der körnigen Bleich- und Desinfektionsmittel, sich beim Transport zu entmischen, in ganz erstaunlichem Maße reduziert. Selbst bei Rüttelversuchen, die weit über das üblicherweise beim Transport auftretende Maß an Belastung hinausgehen, bleibt eine weitgehend homogene Verteilung des Aktivatorgranulats im Mittel erhalten. Da die Gründe, die für dieses ungewöhnliche Ergebnis ausschlaggebend sind, im einzelnen nicht bekannt sind, wird im folgenden eine Beschreibung der Bestandteile des erfundungsgemäßen Mittels und des Verfahrens, mit dessen Hilfe es hergestellt wird, gegeben.

Aktivatoren

Bei diesen Verbindungen, die in der Literatur auch als Bleichaktivatoren oder Perborataktivatoren bezeichnet werden, handelt es sich um Acylierungsmittel, die in der Lage sind, in verdünnter wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid zu Peroxycarbonsäuren zu acylieren. Mehrere hundert Verbindungen, in der Regel reaktive Ester oder reaktive Amide, sind bereits für diesen Zweck vorgeschlagen worden. Für die erfundungsgemäßen Mittel eignen sich grundsätzlich alle derartigen Aktivatoren, soweit es sich um Verbindungen handelt, die bei den üblichen Lagertemperaturen von Bleich- und Desinfektionsmitteln im festen Zustand vorliegen. Besonders bevorzugt werden Tetraacetyylethylendiamin (TAED), Pentaacetylglucose und 1,5-Diacetylhexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion. Meist wird als Aktivator nur eine dieser Verbindungen eingesetzt, doch ist es ohne weiteres möglich, auch Gemische zweier oder mehrerer Aktivatoren zu verwenden. Die fertigen Mittel enthalten vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 20 Gew.-% an Aktivator.

Wasserlösliche oder alkalilösliche Polymere

Zur Agglomeration des feinteiligen Aktivatormaterials werden Polymere verwendet, die in Wasser oder in schwach alkalisch wäßrigem Medium löslich sind. In Betracht kommen natürliche Polymere, wie Stärke oder andere Kohlenhydrate, ebenso wie chemisch modifizierte Kohlenhydrate und vollsynthetische Polymere. Beispiele für modifizierte Polymere auf Kohlenhydratbasis sind Cellulose- und Stärkeether, wie beispielsweise Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose,

- 4 -

Methylhydroxypropylcellulose, Carboxymethylcellulose (als Natriumsalz), Methylcarboxymethylcellulose (Natriumsalz), Carboxymethylstärke, Hydroxyethylstärke und Methylstärke. Von diesen Ethern hat sich Natriumcarboxymethylcellulose als besonders geeignet erwiesen. Als synthetische Polymere können Polymerisate und Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Maleinsäure bzw. deren Salze eingesetzt werden. Soweit es sich um Copolymeren handelt, können diese ausschließlich aus olefinisch ungesättigten Carbonsäuren bestehen, oder aber neben olefinisch ungesättigten Carbonsäuren auch nicht-ionische Monomere, wie beispielsweise Vinylether, Vinylester, Amide olefinisch ungesättigter Säuren und Olefine, enthalten. Auch andere wasserlösliche Polymere mit einer Kohlenstoffkette, beispielsweise teilverseiftes Polyvinylacetat, Polyvinylpyrrolidon und Polyacrylamid, können geeignet sein. Der Gehalt an wasser- oder alkalilöslichen Polymeren beträgt in den Aktivatorgranulaten vor dem Besprühen mit der niedrig schmelzenden organischen Verbindung vorzugsweise zwischen 0,5 und 8 Gew.-%, insbesondere zwischen 2 und 5 Gew.-%.

Aktivatorgranulate

Für die erfindungsgemäßen Mittel werden ausschließlich Aktivatorgranulate eingesetzt, die durch Agglomeration von feinteiligem Aktivatormaterial mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren im Gewichtsverhältnis größer als 90 : 10 hergestellt werden. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Aktivatormaterial zu Polymeren zwischen 91 : 9 und 99 : 1. Besonders bevorzugt werden Aktivatorgranulate, die vor dem Besprühen mehr als 90 Gew.-% an Aktivator und zwischen 2 und 5 Gew.-% an Polymeren enthalten. Die erfindungsgemäß verwendeten Aktivatorgranulate sind üblicherweise weitgehend frei von hydratisierbaren Salzen, d. h. sie enthalten davon weniger als 4 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 2 Gew.-%. Die Herstellung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, wobei für die Zwecke der vorliegenden Erfindung allerdings das Verfahren gemäß 37 026 besonders bevorzugt wird. Die Offenbarung dieser Patentanmeldung wird daher ausdrücklich mit zur Offenbarung der vorliegenden Anmeldung gezählt. Beispiele für andere Verfahren, die zur Herstellung geeigneter Aktivatorgranulate angewandt werden können, sind in den europäischen Patentanmeldung 70 474, 356 700 und 468 824 beschrieben.

- 5 -

Zwischen 30 und 100 °C schmelzende organische Verbindungen

Kennzeichnend für die erfindungsgemäßen Mittel ist das Vorliegen einer niedrig schmelzenden organischen Verbindung, die auf das aus feinteiligem Aktivatormaterial und wasser- oder alkalilöslichen Polymeren hergestellte Aktivatorgranulat nachträglich aufgesprührt wird. Es handelt sich um organische Verbindungen aus der Gruppe nichtionische Tenside, langkettige Alkohole, Polyethylenglykole, Fettsäuren, Wachse und Mischungen dieser Verbindungen. Bei den langkettigen Alkoholen handelt es sich dabei vorzugsweise um Fettalkohole mit 14 bis 20 C-Atomen und um lineare 1,2-Diole mit ähnlicher Kettenlänge. Beispiele für geeignete Einzelverbindungen aus der vorgenannten Gruppe sind Palmitinsäure, Stearinsäure, Tetradecanol-1, Decandiol-1,2, Bienwachs und Carnaubawachs.

Bevorzugt werden für die Zwecke der vorliegenden Erfindungen nichtionische Tenside eingesetzt und von diesen wiederum die Additionsprodukte aus langkettigen Alkoholen und Ethylenoxid (EO) sowie gegebenenfalls Propylenoxid (PO) besonders bevorzugt. Beispiele für diese Additionsprodukte sind Talgalkohol +5 EO und Talgalkohol + 40 EO.

In besonderen Fällen können die zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindungen andere organische Verbindungen, beispielsweise anionische Tenside wie Alkylbenzolsulfonat oder Alkylsulfat gelöst enthalten.

Die zwischen 30 °C und 100 °C schmelzenden organischen Verbindungen werden in flüssiger Form auf die vorgefertigten Aktivatorgranulate aufgesprührt. Ihr Anteil wird so bemessen, daß die Menge dieser Verbindungen, bezogen auf das derart behandelte Aktivatorgranulat 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% beträgt. Die Menge kann unabhängig davon gewählt werden, ob damit ein geschlossener Überzug auf dem ursprünglichen Granulat erzeugt wird oder nicht, da ein geschlossener Überzug für den angestrebten Erfolg anscheinend nicht erforderlich ist.

Besprühen der Aktivatorgranulate

Wesentlich für diesen Schritt ist, daß die vorgefertigten Aktivatorgranulate während des Aufsprühens der zwischen 30 und 100 °C schmelzenden orga-

nischen Verbindungen schonend bewegt werden. Schonend soll hier bedeuten, daß keine Zerkleinerung der Teilchen des vorgefertigten Granulats eintreten soll. Auf dieses Ziel hin sind die Parameter des Verfahrensschritts, insbesondere die Auswahl des Gerätetyps, die Mechanik und die Verweilzeit des Granulats auszurichten. Geeignete Geräte, in denen das Besprühen erfolgen kann, sind insbesondere solche, bei denen das Granulat mechanisch oder pneumatisch bewegt wird. Hier kommen in erster Linie kontinuierlich und diskontinuierlich arbeitende Mischer und Fließbettkühler in Betracht. Besonders bevorzugt werden Mischer mit geringem Energieeintrag, wie beispielsweise Pflugscharmischer. Die Verweilzeit in diesen Geräten wird möglichst klein gehalten und beträgt meist nicht mehr als 10 Minuten, vorzugsweise zwischen 1 und 4 Minuten. Ein Nachmischen nach Beendigung des Aufsprühvorgangs wird im allgemeinen vermieden, und auch das Entleeren der Geräte wird möglichst kurz und schonend durchgeführt. Wird in Mischaggregaten gearbeitet, so ist es auch möglich, das nach dem Besprühen des Granulats erforderliche Zumischen der anorganischen Perverbindungen und des Trägermaterials und gegebenenfalls weiterer Bestandteile des Mittels im selben Mischer unmittelbar im Anschluß an das Besprühen des Aktivatorgranulats oder nach Einhaltung einer gewissen Abkühlperiode durchzuführen. Im anderen Falle wird die Herstellung des fertigen Mittels in einem nachgeschalteten Mischaggregat vorgenommen. Um die Entstehung von Staub zu vermeiden, wird auch hier in der Regel mit geringem Energieeintrag gearbeitet.

Anorganische Perverbindungen

Für die erfindungsgemäßen Mittel eignen sich als anorganische Perverbindungen solche festen Perverbindungen, die beim Auflösen in Wasser Wasserstoffperoxid freisetzen. Beispiele derartiger anorganischer Perverbindungen sind Natriumperborattetrahydrat, Natriumperboratmonohydrat, Natriumpercarbonat und Harnstoffperhydrat. Besonders bevorzugt werden im Rahmen der erfindungsgemäßen Mittel Perborattetrahydrat, Perboratmonohydrat und Percarbonat sowie Mischungen aus diesen Perverbindungen, insbesondere aber Perboratmonohydrat. Die Perverbindungen können in reiner Form eingesetzt werden oder, üblicherweise, in technischer Qualität, wobei vor allem bei Natriumpercarbonat häufig Stabilisatoren zugesetzt sind, die den Zerfall der Perverbindung bei Lagerung verzögern sollen. Der Gehalt an anorga-

nischen Perverbindungen in den erfindungsgemäßen Mitteln liegt vorzugsweise zwischen etwa 30 und etwa 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 60 Gew.-%. Er hängt u. a. vom Aktivsauerstoffgehalt der gewählten Perverbindung ab. Von Perboratmonohydrat werden 40 bis 50 Gew.-% besonders bevorzugt.

Trägermaterial

Neben anorganischer Perverbindung und Aktivator enthalten die erfindungsgemäßen Mittel als dritte größere Komponente ein inertes nicht hydratisierendes und nicht hygroskopisches Füllmaterial, das hier als Trägermaterial bezeichnet werden soll. Diesem Material kommen verschiedene Hilfsaufgaben zu, wie beispielsweise die Verbesserung der Rieselfähigkeit, die Phlegmatisierung des Gemischs aus Perverbindung und organischem Material und gegebenenfalls die Einstellung des geeigneten pH-Werts nach der Auflösung in Wasser. Geeignete Trägermaterialien sind beispielsweise Harnstoff, Natriumaluminumsilikat (Zeolith) und Natriumhydrogencarbonat. Besonders bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung Natriumhydrogencarbonat. Die Mengen an Trägermaterial betragen in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise zwischen etwa 10 und etwa 40 Gew.%, insbesondere zwischen 20 und 30 Gew.-%.

Weitere Bestandteile

Neben den vorgenannten obligatorischen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wenn dies im einzelnen Fall notwendig ist. Beispiele derartiger Hilfsstoffe sind Substanzen zur Verbesserung des Einspülverhaltens, wenn die Mittel über eine automatische Dosievorrichtung im Wasserstrom eingespült werden, Stabilisatoren zur Verminderung des Peroxidzerfalls bei Lagerung, Additive zur Staubbildung sowie Tenside zur Verbesserung der Netzwirkung. Substanzen zur Verbesserung des Einspülverhaltens werden gegebenenfalls in Mengen zwischen 0,5 und 2 %, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt. Bevorzugt wird für diesen Zweck Calciumstearat verwendet. Bevorzugte Peroxidstabilisatoren sind Polyphosphonsäuren und deren Salze, beispielsweise die Natriumsalze von Hydroxyethandiphosphonsäure, Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure und Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure sowie Gluconsäure und deren Salze. Mittel zur Staubbildung werden üblicherweise

- 8 -

nach Zusammenmischen aller Bestandteile des Mittels ebenfalls in einem Sprühprozeß aufgebracht. Hier werden vorzugsweise nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur flüssig sind, verwendet, doch sind auch andere bekannte Staubbindemittel gegebenenfalls für diesen Zweck geeignet. An nichtionischen Tensiden werden zu diesem Zweck vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel, aufgebracht.

Anwendung der Mittel

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten anorganische Perverbindungen, Aktivator und Trägermaterial in einer optimal abgestimmten Form, so daß bei ihrer Auflösung in Wasser unmittelbar Bleich- und Desinfektionslösungen in gebrauchsfertiger Form hergestellt werden können. Die Lösungen können als solche zur Bleiche und Desinfektion der verschiedensten Gegenstände verwendet werden. Vorzugsweise werden sie aber zur Bleiche und Desinfektion von Textilmaterialien, insbesondere während eines Waschvorgangs eingesetzt. Die Mittel werden dazu von Hand oder automatisch der Waschlauge in ausreichender Menge zudosiert, wobei wegen der Stabilität der erfindungsgemäßen Mittel gegen Entmischung eine Überdosierung aus Sicherheitsgründen nicht notwendig ist. Besonders vorteilhaft wirkt sich diese Qualität der Mittel deshalb bei der gewerblichen Anwendung in der Großwäscherei, beispielsweise beim Waschen von Krankenhauswäsche aus.

- 9 -

Beispiel

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung des Bleich- und Desinfektionsmittels diente ein Granulat von Tetraacetylethyldiamin (TAED), das gemäß EP 37 026 durch Agglomeration von feinteiligem TAED mit Hilfe von 4,7 Gew.% Natriumcarboxymethylcellulose (bezogen auf Granulat) hergestellt worden war. Das Granulat enthielt außer 0,5 Gew.-% Wasser keine weiteren Bestandteile. Die mittlere Korngröße lag bei 0,7 mm.

Von diesem Material wurden 12,2 kg in einem Lödige-Pflugschar-Mischer von 130 l Fassungsvermögen vorgelegt, ohne Verwendung des Zerhackers mit 160 - 180 Umdrehungen pro Minute umgewälzt und innerhalb von 30 Sekunden mit 0,78 kg Talgalkohol + 5 EO (Dehydol R TA 5, Fp 35 °C, Firma Henkel), der auf etwa 65 °C erwärmt worden war, besprüht. Das Granulat wurde weitere 60 Sekunden umgewälzt. Nach dem Abschalten des Mischer wurde 28,7 kg Perboratmonohydrat (Firma Degussa) und 16,1 kg Natriumhydrogencarbonat (Venale grob K, Firma Solvay) in den Mischer eingetragen und der Mischer erneut ohne Zerhacker für 1 Minute in Gang gesetzt. Während dieser Zeit wurden zur Staubbindung noch 2,40 kg eines flüssigen nichtionischen Tensids (Dehydol^R LS 54, Firma Henkel) aufgedüst. Im Anschluß daran wurde das fertige Mittel innerhalb einer Minute aus dem noch laufenden Mischer ausgetragen und in Polyethylenäcke abgefüllt.

Zur Prüfung des Entmischungsverhaltens wurde eine Probe von 400 ml des Mittels in einem verschlossenen Glaszylinder von 8 cm Innendurchmesser und 20 cm Höhe auf einer Rüttelmaschine, wie sie üblicherweise für Siebuntersuchungen verwendet wird, 20 Minuten lang gerüttelt. Der Inhalt wurde daraufhin in drei etwa gleich großen übereinanderliegenden Schichten entnommen und in diesen Schichten getrennt der Gehalt an TAED nach Extraktion gaschromatographisch bestimmt. Er betrug

oben	18,3 Gew.-%
Mitte	19,5 Gew.-%
unten	18,9 Gew.-%.

- 10 -

In einem Vergleichsversuch, in dem unter gleichen Bedingungen gearbeitet, aber auf das Besprühen mit Talgalkohol + 5 EO verzichtet worden war, wurde ein Mittel erhalten, das nach Rüttelversuch folgende TAED-Verteilung aufwies:

oben 17,4

Mitte 21,6

unten 16,5.

Patentansprüche

1. Körniges Bleich- und Desinfektionsmittel, das eine anorganische Perverbindung, einen granulierten Aktivator und ein nicht hydratisierbares Trägermaterial enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das enthaltene Aktivatorgranulat durch Agglomeration von feinteiligem Aktivatormaterial mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren im Gewichtsverhältnis von größer 90 : 10 hergestellt und vor dem Vermischen mit der anorganischen Perverbindung und dem Trägermaterial mit einer zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung aus der Gruppe nichtionische Tenside, langkettige Alkohole, Polyethylenglykole, Fettsäuren, Wachse und deren Mischungen besprührt wurde.
2. Mittel nach Anspruch 1, bei dem das Aktivatorgranulat 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% an aufgesprühter, zwischen 30 und 100 °C schmelzender organischer Verbindung enthält.
3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, bei dem die zwischen 30 und 100 °C schmelzende organische Verbindung ein nichtionisches Tensid, vorzugsweise ein Additionsprodukt von langkettigem Alkohol und Ethylenoxid ist.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem das zur Agglomeration des feinteiligen Aktivormaterials verwendete Polymere aus der Gruppe Celluloseether, Stärke, Stärkeether und deren Mischungen ausgewählt ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem die anorganische Perverbindung aus der Gruppe Perborattetrahydrat, Perboratmonohydrat, Percarbonat und deren Mischungen ausgewählt ist oder, vorzugsweise, überwiegend bis vollständig aus Perboratmonohydrat besteht.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem das Trägermaterial aus der Gruppe Harnstoff, Natriumhydrogencarbonat, Natriumaluminiumsilikat und deren Mischungen ausgewählt ist oder, vorzugsweise, überwiegend bis vollständig aus Natriumhydrogencarbonat besteht.

- 12 -

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Bleichaktivator ausgewählt ist aus der Gruppe Tetraacetylenthylendiamin, Pentaacetylglucose, 1,5-Diacetylhexahydro-1,3,5-triazin-2,4-dion und deren Mischungen.
8. Mittel nach Anspruch 7, bei dem der Bleichaktivator überwiegend bis vollständig aus Tetraacetylenthylendiamin besteht.
9. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem ein Bleichaktivatorgranulat, das durch Agglomerieren von feinteiligem Aktivatormaterial mit Hilfe von wasser- oder alkalilöslichen Polymeren hergestellt worden ist, in einem Mischer mit geringem Energieeintrag oder in einem Fließbettkühler mit der Schmelze einer zwischen 30 und 100 °C schmelzenden organischen Verbindung aus der Gruppe nichtionische Tenside, langkettige Alkohole, Polyethylenglykole, Fettsäuren, Wachse und deren Mischungen besprührt wird und das so behandelte Granulat dann mit anorganischer Perverbinding, Trägermaterial und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen der Mittel vermischt wird.
10. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Bleich- und/oder Desinfektionsmittel in wäßriger Lösung, vorzugsweise in Waschlaugen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/01486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C11D3/39 C11D11/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 070 474 (HENKEL) 26 January 1983 cited in the application ---	1-5,7-10
A	DE,A,23 65 269 (HENKEL) 10 July 1975 see claims 1-3,7; examples ---	1-3,6,9, 10
A	EP,A,0 053 859 (UNILEVER) 16 June 1982 see page 7, line 7 - line 29; claims; examples ---	1-3,7-10
A	DE,A,42 32 494 (KAO CORP) 1 April 1993 see page 8, line 6 - line 26; claims; examples 1,2 -----	1-5,7-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

14 September 1994

Date of mailing of the international search report

29.09.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patenttaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Grittern, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/EP 94/01486

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0070474	26-01-83	DE-A-	3128336	27-01-83
		AT-T-	11566	15-02-85
		JP-C-	1602971	29-03-91
		JP-B-	2027400	15-06-90
		JP-A-	58019400	04-02-83
		US-A-	4457858	03-07-84
DE-A-2365269	10-07-75	NONE		
EP-A-0053859	16-06-82	AU-B-	549948	20-02-86
		AU-A-	7833981	17-06-82
		CA-A-	1168806	12-06-84
		JP-C-	1266480	27-05-85
		JP-A-	57123299	31-07-82
		JP-B-	59044360	29-10-84
		US-A-	4422950	27-12-83
DE-A-4232494	01-04-93	JP-A-	5032998	09-02-93
		JP-A-	5202395	10-08-93

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01486

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 C11D3/39 C11D11/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 070 474 (HENKEL) 26. Januar 1983 in der Anmeldung erwähnt ---	1-5,7-10
A	DE,A,23 65 269 (HENKEL) 10. Juli 1975 siehe Ansprüche 1-3,7; Beispiele ---	1-3,6,9, 10
A	EP,A,0 053 859 (UNILEVER) 16. Juni 1982 siehe Seite 7, Zeile 7 - Zeile 29; Ansprüche; Beispiele ---	1-3,7-10
A	DE,A,42 32 494 (KAO CORP) 1. April 1993 siehe Seite 8, Zeile 6 - Zeile 26; Ansprüche; Beispiele 1,2 -----	1-5,7-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfunderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29.09.94

14. September 1994

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Grittern, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01486

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0070474	26-01-83	DE-A- 3128336 AT-T- 11566 JP-C- 1602971 JP-B- 2027400 JP-A- 58019400 US-A- 4457858	27-01-83 15-02-85 29-03-91 15-06-90 04-02-83 03-07-84
DE-A-2365269	10-07-75	KEINE	
EP-A-0053859	16-06-82	AU-B- 549948 AU-A- 7833981 CA-A- 1168806 JP-C- 1266480 JP-A- 57123299 JP-B- 59044360 US-A- 4422950	20-02-86 17-06-82 12-06-84 27-05-85 31-07-82 29-10-84 27-12-83
DE-A-4232494	01-04-93	JP-A- 5032998 JP-A- 5202395	09-02-93 10-08-93

SICOT
100

BLEACHING AND DISINFECTING AGENT**Patent number:** WO9426862**Publication date:** 1994-11-24**Inventor:** HOLDERBAUM THOMAS (DE); BEAUJEAN HANS-JOSEF (DE); HOLZ ERICH (DE); MERZ THOMAS (DE)**Applicant:** HENKEL KGAA (DE); HOLDERBAUM THOMAS (DE); BEAUJEAN HANS JOSEF (DE); HOLZ ERICH (DE); MERZ THOMAS (DE)**Classification:**- **international:** C11D3/39; C11D11/00- **european:** C11D3/39B2, C11D3/39B2D, C11D11/00D4**Application number:** WO1994EP01486 19940509**Priority number(s):** DE19934316481 19930517**Also published as:** DE4316481 (A1)
 EP0699231 (B1)**Cited documents:** EP0070474
 DE2365269
 EP0053859
 DE4232494**Abstract of WO9426862**

A granulated product contains an inorganic peroxide compound, a granulated activator and an excipient. The granulated activator is prepared by agglomerating (a) finely ground activator material with (b) water- or alkali-soluble polymers, the ratio a : b being greater than 90 : 10. Before being mixed with the inorganic peroxide compound and the excipient, the granulated activator is sprayed with an organic compound melting between 30 and 100 DEG C from the group of non-ionic surfactants, long-chain alcohols, polyethylene glycols, fatty acids, waxes and their mixtures. The finished product is thus prevented from dissociating during transport or motions. After spraying, the granulated activator preferably contains 1 to 25 % by weight, in particular 2 to 10 % by weight, of the organic compound melting between 30 and 100 DEG C.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)